云 南 植 物 研 究 1988；10（4）：475—479
Acta Botanica Yunnanica

臭瓜根的化学成分

樊娟[1] 冯宝树[1] 邱明华[2] 聂瑞麟[2]*

（[1]西安植物园，西安）

（[2]中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室，昆明）

摘要 自臭瓜（*Cucurbita foetidissima* Hbk）根的石油醚、乙酸乙酯提取物，分离鉴定了六个化合物，葫芦素B（cucurbitacin B）Ⅰ、拜俄尼酸（bryonolic acid）Ⅱ、22氢化$\Delta^{7(8)}$菠甾醇（22-dihydro-spinasterol, 24α-ethyl-5α-cholesta-7-en-3β-ol）Ⅲa、菠甾醇（24α-ethyl-5α-cholesta-7, trans-22-dien-3β-ol）Ⅲb、22氢化$\Delta^{7(8)}$菠甾醇葡萄糖甙（22-dihydrospinasterol, 24α-ethyl-5α-cholesta-7-en-3-O-β-D-glucoside）Ⅳa、菠甾醇葡萄糖甙（24α-ethyl-5α-cholesta-7, trans-22-dien-3-O-β-D-glucoside）Ⅳb。

关键词 臭瓜；葫芦素B；拜俄尼酸；菠甾醇；菠甾醇葡萄糖甙

臭瓜（*Cucurbita foetidissima* Hbk）也称旱生油瓜，英文名叫水牛葫芦（Buffalo gourd），系葫芦科南瓜属多年生草质藤本植物。入冬前地上部分干枯，寿命长达四十多年以上。原产干旱荒漠地区，1981年开始引入我国北京、西安等地区。试验引种证明，对保护农业自然环境，提高土地利用率颇有实际意义。其种子含油量达35%，亚油酸占65.3%，是一种较好的食用油；果实蛋白质含量31.7%，质量与棉子、大豆粗粉接近；根含淀粉达干重的56%，是工业淀粉的较好原料[1]。西安植物园引种4年生臭瓜的主根，鲜重可达72公斤。根味苦，难作食品，为对根的利用提供评价，因此我们对西安产两年生臭瓜根的苦味成分进行了研究。从石油醚、乙酸乙酯萃取部分，分离鉴定了六个化合物。Ⅰ：葫芦素B。Ⅱ：拜俄尼酸。Ⅲa：22氢化$\Delta^{7(8)}$菠甾醇。Ⅲb：菠甾醇。Ⅳa：22氢化$\Delta^{7(8)}$

Ⅰ

Ⅱ

Ⅲa Ⅳa R¹: H, β-D-Glc

Ⅲb Ⅳb H, β-D-Glc

Glc: glucopyranosyl

1987－09－25收稿

＊通讯联系人

菠甾醇β-D葡萄糖甙。Ⅳb：菠甾醇β-D葡萄糖甙。该植物中仅葫芦素B见文献记载[2]。此外经DA-201大孔树脂处理的水溶性部分尚在研究中。

实验和结论

熔点用微量熔点仪测定（温度计未校正）。紫外光谱用日本岛津UV-210A测定，无水乙醇做溶剂。红外光谱用日本岛津IR-450型分光光度计测定，KBr压片。^1H、^{13}C核磁共振谱用Brucker WH-90 MHz，WH-22.63 MHz测定，内标：TMS，重氢氯仿溶剂。化学位移：δ（ppm）。质谱用Finnigan-4510型测定，EI 70 eV、20 eV。柱层硅胶：上海五四农场化学试剂厂产品（200目—300目）。薄层显色剂10%硫酸乙醇溶液，硅胶：青岛海洋化工厂产品（硅胶G10—40μm），加0.3% CMC 制板。90°C活化一小时，展开剂：氯仿：甲醇（9：1）。

臭瓜两年生鲜根（1984年9月于西安植物园採集）洗净，切片、干燥、粉碎干样重8.7 kg，用95%工业乙醇加热迴流提取4次，合并提取液，减压浓缩至小体积，加入蒸馏水3000ml，用石油醚（bp. 60—90°C）萃取，萃取液浓缩干重107 g（A部）。水液再用醋酸乙酯萃取，浓缩干重47 g（B部）。剩余水液经DA-201大孔树脂柱层分离（C部）在进行研究中。A部：用甲醇溶解，经活性炭脱色，脱色液浓缩干重73 g，用硅胶1.7kg，柱层分离，用9：1、8：2、7：3、6：4、1：1、（石油醚：丙酮）溶剂梯度洗脱，分别得化合物30 mg Ⅰ、20mg Ⅱ、460 mg Ⅲ。B部：用少量乙酸乙酯溶解，放置析出粗结晶，过滤干燥重5 g，用硅胶500 g柱层分离，氯仿-甲醇（9：1）冲洗，得化合物1.05 g Ⅱ，65 mg Ⅳ，剩余母液未作进一步分离。

Ⅰ．无色颗粒状晶，mp 184—186°C（石油醚、乙酸乙酯），$FeCl_3$反应（-）、TTC反应（+）红色。UV λ_{max} 231 nm（log ε 4.037）。IR ν_{max} cm^{-1}：3460、1721、1694、1625、1254。MS m/e（丰度%）：498（17）M^+-60、403（4）、385（10）、369（8）、237（4）、219（9）、111（13）、96（56）、43（100）。以上数据与文献一致[3]。红外光谱图与已知样品图一致，证明是葫芦素B。

Ⅱ．无色针状晶，mp 300—302°C（乙酸乙酯），李伯曼反应（+）。TLC 10% H_2SO_4显紫红色斑点。IR ν_{max} cm^{-1}：3470、1680。MS m/e（丰度%）：M^+ 450（100）、441(74)、423（40）、259（22）、247（25）、241（19）、235（12）、229（19）、222（2）、203（9）、189（17）。^1H NMR δ：0.79、0.91、0.95、0.97、0.99、1.03、1.21（均 s，7×CH_3）示仅可能存在四取代双键质子。MS碎片具典型五环三萜特征[4]。mp、IR、MS数据与文献记载拜俄尼酸一致[5]。为证明无误，制备其甲酯化物和乙酸酯。取Ⅱ 100 mg，以干燥丙酮为溶剂加入KOH、CH_3I，加热迴流，常法甲基化。TLC呈单一斑点，白色棱片状晶，mp 142—143°C，^1H NMP δ：0.74、0.79、0.95、0.99、1.02、1.17、1.26（均 s，7×CH_3），3.24（m，C_3-H），3.62（s，3H，$-OCH_3$）。取Ⅱ 25mg 醋酐吡啶常法乙酰化。无色针状晶，mp 159—163°C，（丙酮、甲醇）。IR ν_{max} cm^{-1}：3400—2500、1730、1698、1597、1247。上述数据均与文献值一致[6]，证明是拜俄尼酸。

Ⅲ．无色针状晶，mp 163—165°C（丙酮），李伯曼试剂甾体反应（+），TLC 10% H_2SO 呈红色单一斑点。IR ν_{max} cm^{-1}：3450（OH）、1660（C=C）。^1H NMR δ：0.55（s，C_{18}-H_3）、0.8（s，C_{19}-H_3）、1.03（d，J=6.5 Hz，C_{21}-H_3）、0.84（d，J=6Hz，$C_{26(27)}$-H_3），0.83（t，C_{29}-H_3）。3.6（m，C_3-H)，5.09（m，约3H，烯氢）。其特征可判定为29碳甾烯醇。常法制得Ⅲ的乙酸酯。白色片状晶mp 181—183°C（氯仿、甲醇），TLC为单一斑点。^1H NMR δ：0.55（s，C_{18}-H_3）、0.81（s，C_{19}-H_3），1.03（d，J=6.5 Hz，C_{21}-H_3），0.84（d，J=6Hz，$C_{26(27)}$-H_3），0.83（t，J=6Hz，C_{29}-H_3）、2.03（s，O=C-CH_3）、4.75 cm，C_3-H）、5.09（m，，约 3H，烯氢）。上述数据与文献载菠甾醇及其乙酸酯基本吻合[7a, 7b]。但Ⅲ的质谱出现412（$C_{29}H_{48}O$）、414（$C_{29}H_{50}O$）的分子离子，提示Ⅲ内存在一双键被氢化的同系分子。碎片离子273〔412—139（$C_{10}H_{19}$）；414—141（$C_{10}H_{21}$）〕均为两者C_{17}、$_{20}$之间断裂失去边链的甾核，255(273-H_2O)，这表明两者差别仅存在边链。同样事实也发生在Ⅲ乙酸酯质谱：454；456（M^+）、315（454—139；451—141）、255（315-CH_3COOH）。其裂解方式与文献报道相似[8]。Ⅲ的^{13}C NMR 常谱及偏共振谱（碳：7-d、8-s、22-d、23-d）的证据表明是由Ⅲa、Ⅲb组成。两者甾核相同，仅Ⅲb有$\Delta^{22(23)}$的不饱和边链。并因Ⅲb C_{20}、C_{24}的R立体构型、反式双链、空间、诱导效应等影响致使C_{16}低场位移0.5；C_{17}高场移动0.2。C_{20}、C_{24}比氢化双键边链的Ⅲa，显著低场位移4.2、5.3。两者各碳值根据化学位移规律、偏共振信息，参考文献[9,10a,b]给予确认，见表1。证明Ⅲa是22氢化$\Delta^{7(8)}$菠甾醇，Ⅲb是菠甾醇，并由C_7与C_{23}的峰强度计算：Ⅲa量约为Ⅲb的1.2倍。

Ⅳ．无色片状结晶，mp 280—282°C（甲醇），李伯曼试剂甾体反应（+）、TLC示一斑点。IR ν_{max} cm^{-1}：3400（宽多OH）、1648（弱、C=C）。常法制得Ⅳ的乙酸酯：IR ν_{max} cm^{-1}：1750、1648、1230。^1H NMR δ：0.53（s，C_{18}-H_3）、0.77（C_{19}-H_3）、1.03（d，C_{21}-H_3）、0.85（d，J=6.5 Hz，$C_{26(27)}$-H_3），0.82（t，C_{29}-H_3）、2.00、2.02、2.05、2.08（均s，4×O=C(=O)-C-H_3）4.15—5.3出现一组糖基质子信号。与Ⅲ比较两者颇为相似，Ⅳ的质谱也出现574（$C_{35}H_{58}O_6$）、576（$C_{35}H_{60}O_6$）的分子离子、397〔576—179（葡萄糖基）〕、395（574—179）。255为C_{17-20}为断裂失去边链和糖的相同甾核。同样Ⅳ的乙酸酯质谱：744；742（M^+）、311（四乙酰葡萄糖基）、255相同甾核。其^{13}C NMR常谱和偏共振谱（碳：7-d、8-s、22-d、23-d）证明Ⅳ是由Ⅳa和Ⅳb组成，Ⅳa是22氢化$\Delta^{7(8)}$菠甾醇葡萄糖甙；Ⅳb是菠甾醇葡萄糖甙。由糖甙位移效应α碳和β碳分别比它们的甙元Ⅲa、Ⅲb低场位移8.6，高场位移3.3而确定糖基是β-D吡喃葡萄糖基[11]。糖基各碳值指定参照文献[12]见表1。Ⅳa量约为Ⅳb的1.3倍。

表1 Ⅲ和Ⅳ的^{13}C NMR化学位移数据

Table 1 ^{13}C NMR chemical shifts in $CDCl_3$

carbon no.	Ⅲa	Ⅳa	Ⅲb	Ⅳb
1	37.1	37.1	37.1	37.1
2	31.2	27.9	31.2	27.9
3	71.0	79.6	71.0	79.6
4	37.7	34.5	37.7	34.5
5	40.2	40.2	40.2	40.2
6	29.6	29.7	29.6	29.7
7	117.4	117.3	117.4	117.3
8	139.4	139.7	139.4	139.7
9	49.4	49.5	49.4	49.5
10	34.2	34.4	34.2	34.4
11	21.5	21.6	21.5	21.6
12	39.5	39.6	39.5	39.6
13	43.3	43.4	43.3	43.4
14	55.0	55.1	55.1	55.1
15	23.0	23.0	23.0	23.0
16	28.0	28.0	28.5	28.5
17	56.1	56.2	55.9	56.0
18	11.9	11.8	12.1	12.1
19	13.0	13.0	13.0	13.0
20	36.6	36.6	40.8	40.8
21	18.9	18.9	21.1	21.1
22	33.9	33.9	138.1	138.1
23	26.3	26.3	129.4	129.5
24	45.9	45.9	51.2	51.3
25	29.1	29.2	31.9	31.9
26	19.8	19.8	21.5	21.5
27	19.1	19.0	19.0	19.0
28	23.0	23.0	25.4	25.4
29	12.3	12.3	12.3	12.3
tetra-acetyl-β-D-glucopyranosyl C′1		99.7		99.7
C′2		71.7		71.7
C′3		72.8		72.8
C′4		68.7		68.7
C′5		73.0		73.0
C′6		62.2		62.2
4 (O=C-CH_3)		20.6		20.6
4 (-C=O)		164.9		164.9
		170.9		170.9
		171.3		171.3

致谢 化合物Ⅳ和Ⅳ的乙酯质谱承兰州大学化学系孟宪君同志测定。其它光谱均由本室仪器组测定。樊娟同志在本室进修的研究经费得到本所所长周俊教授的支持。植物样品由西安植物园姬钟亮老师提供。

参 考 文 献

1 王平. 自然资源 1985; (4) : 83—88

2 Berry J W, Weber C W, Drehe M L et al. *Journal of Food Science* 1976; **41**: 465-466

3 聂瑞麟, 王勤, 周俊. 云南植物研究 1985; 7; 355—357

4 Budzkiewicz H, Wieson J M, Djerassi C. *Journal of American Chemical Society* 1963; **85**: 3688—3699

5 Simaud K Y, Lee H T. *Phytochemistry* 1972; 11: 3341—3343

6 Glasby J S. Encylopaedia of the terpenoids. New York: John Wiley and Sons 1982, 328

7a Rubinslein I, John L, Clague D H. *Phytochemistry* 1976; 15: 195—200

7b Sucroow W, Slopianka M, Kircher H W. *Phytochemistry* 1976; 15: 1533—1536

8 Lin H K, Langenbach R J, Knoche H W. *Phytochemistry* 1972; 11: 2319—2322

9 Tsuda M, Schroepfer G J. *The journal of Organic Chemistry* 1979; **44**: 1290—1293

10a Itoh T, Kikuchi Y, Tamura T et al. *Phytochemistry* 1981; **20**: 761—764

10b Itoh T, Kikuchi Y, Tamura T et al. *Phytochemistry* 1981; **20**: 1929—1933

11 田中治. 药学杂志 (日) 1985; **105**: 323—351

12 Dorman D E, Roberts J D. *Journal of American Chemical Society* 1971; **93**: 4463—4472

THE CHEMICAI CONSTITUENTS FROM ROOTS OF CUCUBITA FOETIDISSIMA

Fan Juan[1], Feng Baoshu[1], Qiu Minhua[2], Nie Ruilin[2]*

([1] *Botanical Garden of Xian, Xian*)

([2] *Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming*)

Abstract Six compounds were isolated and identified from dried roots of *Cncurbita foetidissima* Hbk, by means of UV, IR, ^{1}H and ^{13}C NMR, MS, and chemical methods. They are Cucurbitacin B (Ⅰ), Bryonolic acid (Ⅱ), 22-dihydrospinasterol, 24α-ethyl-5α-cholesta-7-en-3β-OL (Ⅲa), 24α-ethyl-5α-cholesta-7, trans-22-dien-3β-OL (Ⅲb), 22-dihydrospinasterol, 24α-ethyl-5α-cholesta-7-en 3-O-β-D glucoside (Ⅳa), 24α-ethyl-5α-cholesta-7, trans-22-dien-3-O-β-D-glucoside (Ⅳb).

Key words *Cucurbita foetidissima*; Cucurbitacin B; Bryonolic acid; Spinasterol; Glucoside of spinasterol

* Address for correspondence